

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-080319

(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.Cl.

C09D 17/00
C09D 11/00
E04B 1/78
G03G 9/09
// C09D 5/33
C09D167/02

(21)Application number : 11-109447

(71)Applicant : CLARIANT GMBH

(22)Date of filing : 16.04.1999

(72)Inventor : SCHOENFELD AXEL
STOHR ANDREAS

(30)Priority

Priority number : 98 19817069

Priority date : 17.04.1998

Priority country : DE

(54) INFRARED REFLECTING COLORANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition, which is able to impart a homogeneous tinge without causing a non-uniform color and reflects a heat ray by compounding a specific cholesteric liquid crystal polymer and a colorant.

SOLUTION: This colorant composition is substantially composed of one or more cholesteric liquid crystal polymers having a spiral superstructure pitch of 760 nm to 500 μ m, and at least one colorant capable of absorbing light within a visible light wavelength range. The cholesteric liquid crystal polymer consists of a cholesteric liquid crystal main chain-type polymer, a cholesteric liquid crystal side chain-type polymer or a combination thereof. A bifunctional chiral comonomer, for example, isosorbide, isomannide, camphoric acid or the like exists in the liquid crystal polymer. The colorant composition generally comprises 1 to 60 wt.% of a colorant, 40 to 99 wt.% of a cholesteric liquid crystal polymer, and 0 to 10 wt.% of a conventionally employed aid and additive. The colorant used may be various types of pigments or dyes or mixtures thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE CO.

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-80319

(P2000-80319A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 17/00		C 0 9 D 17/00	
11/00		11/00	
E 0 4 B 1/78		E 0 4 B 1/78	Z
G 0 3 G 9/09		C 0 9 D 5/33	
// C 0 9 D 5/33		167/02	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-109447	(71) 出願人	597109656 クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ シユレンクテル・ハフツング ドイツ連邦共和国、65929フランクフル ト・アム・マイン、プリューニングストラ ーセ、50
(22) 出願日	平成11年4月16日 (1999.4.16)	(72) 発明者	アクセル・シエーンフェルト ドイツ連邦共和国、65207ウイースパーデ ン、ドクトル・フリッツー ゴンツエルマ ンー ストラーセ、10
(31) 優先権主張番号	1 9 8 1 7 0 6 9 : 6	(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史 (外3名)
(32) 優先日	平成10年4月17日 (1998.4.17)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤外反射性着色剤

(57) 【要約】

【課題】 不均一な色を招くことなく均質な色合いを与え、及び熱線を反射する材料を提供すること。

【解決手段】 760 nm~500 μmの螺旋型超構造のピッチを有する一種またはそれ以上のコレステリック液晶ポリマーと、可視波長範囲の光を吸収する少なくとも一種の着色剤から本質的になる着色剤組成物。

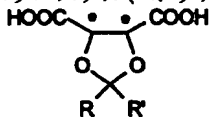
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 760 nm～500 μm の螺旋型超構造のピッチを有する一種またはそれ以上のコレステリック液晶ポリマーと、可視波長範囲の光を吸収する少なくとも一種の着色剤から本質的になる着色剤組成物。

【請求項 2】 ピッチが 760 nm～25 μm である、請求項 1 の着色剤組成物。

【請求項 3】 コレステリック液晶ポリマーが、主鎖がポリシロキサン、環状シロキサン、ポリアクリレート及び／またはポリメタクリレートを含みそして側鎖がメソゲン基を含む側鎖型ポリマーである、請求項 1 または 2 の着色剤組成物。

【請求項 4】 コレステリック液晶ポリマーが、芳香族及び／または脂環式ヒドロキシカルボン酸、芳香族アミノカルボン酸；芳香族及び／または脂環式ジカルボン酸、及び芳香族及び／または脂環式ジオール及び／またはジアミン；及び一種またはそれ以上の二官能性カイラルモノマーを含む液晶ポリエステル、ポリアミドまた



及び

[式中、R 及び R' は、それぞれの式において互いに独立して、H、C₁-C₆-アルキルまたはフェニル、好ましくは H または CH₃ である] からなる群から選択される二官能性カイラルモノマーまたはこれらの組み合わせがコレステリック液晶ポリマー中に存在する、請求項 1～5 のいずれか一つの着色剤組成物。

【請求項 7】 着色剤が、カーボンブラックあるいはアントラントロン、アントラキノ、ジオキサジン、フタロシアニン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、ペリレン、ペリノン、アゾメチン、イソインドリンまたはアゾ染料である、請求項 1～6 のいずれか一つの着色剤組成物。

【請求項 8】 着色剤が、キノフタロン、ペリノン、アントラキノ、アゾメチン錯体、アズラクトンまたはアゾ染料である、請求項 1～7 のいずれか一つの着色剤組成物。

【請求項 9】 着色剤 1～60 重量%、コレステリック液晶ポリマー 40～99 重量% 及び慣用の助剤及び添加剤 0～10 重量% からなる、請求項 1～8 のいずれか一つの着色剤組成物。

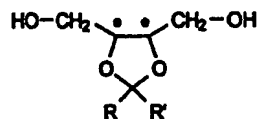
【請求項 10】 コレステリック液晶ポリマーの熔融物を、助剤及び添加剤の存在下または不存在下に、均一な分布が達成されるまで着色剤と混合するか、またはポリマーの重縮合中に、助剤及び添加剤と一緒にもしくは助剤及び添加剤なしで着色剤を添加し；そして液晶ポリマーを、そのカイラル化温度にまたはそれより高い温度にまで加熱することを含む、請求項 1～9 のいずれか一

はポリエステルアミドである主鎖型ポリマーである、請求項 1 または 2 の着色剤組成物。

【請求項 5】 主鎖型ポリマーが、芳香族ヒドロキシカルボン酸、脂環式ヒドロキシカルボン酸及び芳香族アミノカルボン酸からなる群から選択される一種またはそれ以上の化合物 0～99.8mol %；芳香族ジカルボン酸及び脂環式ジカルボン酸からなる群から選択される一種またはそれ以上の化合物 0～50mol %；芳香族及び脂環式ジオール及びジアミンからなる群から選択される一種またはそれ以上の化合物 0～50mol %；及び二官能性カイラルモノマー 0.1～40mol %、好ましくは 1～25mol %；（これらの合計は 100mol %）からなる、請求項 4 の着色剤組成物。

【請求項 6】 イソソルビド、イソマンニド、イソイジド、樟脳酸、(D)-または (L)-メチルピペラジン、(D)-または (L)-3-メチルアジピン酸、ブタン-2,3-ジオール、

【化 1】



つの着色剤組成物を製造する方法。

【請求項 11】 ポリマーが、2 種またはそれ以上、好ましくは 2 種のコレステリック液晶ポリマーのブレンドであるか、またはネマチック液晶ポリマーとコレステリック液晶ポリマーとのブレンドである、請求項 10 の方法。

【請求項 12】 建築材料として、または電子写真用トナーまたはインクジェット用インキ中の成分として、あるいは断熱性塗料を作製するための原料として、請求項 1～9 のいずれか一つの着色剤組成物を使用する方法。

【発明の詳細な説明】本発明は、1998 年 4 月 17 日に出願された、優先権主張の基となるドイツ特許出願第 198 17 069.6 号明細書に記載されている。この出願明細書の内容は、引用によってここに組み入れられ全て掲載されたものとする。

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、熱線 (thermal radiation) を反射する液晶着色剤組成物、これの製造方法及び使用法に関する。

【0002】色効果が視角に依存するコレステリック液晶主鎖型ポリマー (cLCP) は公知であり、カイラルモノマーを追加的に用いてネマチック主鎖型ポリマーと同様に製造できるか (米国特許第 4,412,059 号；ヨーロッパ特許出願公開第 0 196 785 号；ヨーロッパ特許出願公開第 0 608 991 号；ヨーロッパ特許出願第 0 391 368 号)、あるいはネマチック主鎖型ポリマー (LCP) をカイラルモノマーと反応させることによって製造できる

(ヨーロッパ特許出願公開第0 283 273 号)。コレステリック主鎖型ポリマーは螺旋型超構造(helical superstructure)を持ち、この螺旋型超構造での選択的な反射に基づく著しい色効果に特徴がある。ここで、その正確な反射波長は、特に、螺旋のピッチに依存する。生ずる螺旋ピッチは、本質的に、カイラルモノマーの割合、これのポリマーへの組み入れられ方、重合度及びカイラルモノマーの構造に依存する。更に、多くの系が、そのコレステリック相においてピッチの温度依存性も示す。

【0003】熱反射性の小板状(platelet-shaped)粒子は公知である。これは、一般的に、コーティングされた雲母小板体から構成される。この場合、その膜厚は、その反射がIR範囲内にあるようにそしてその小板体が無色透明であるように選択される。その反射が視角に依存することから、このような小板体は、どのような視角から見ても無色には見えない。斜めから見ると、これは通常、望ましくない緑色帯びた微光を示す。IR反射に加えて均一な隠蔽性色効果を示す小板体はこれまで開示されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、不均一な色を生ずることなく均質な色合いを与え、及び熱線を反射する材料を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】驚くべきことに、この課題が、吸光性着色剤で着色されたIR反射性コレステリック液晶ポリマーによって達成され、このようにすると、新規材料が簡単に提供されるということが見出された。

【0006】本発明は、760 nm～500 μ m、特に760 nm～25 μ mの螺旋型超構造のピッチを有する一種またはそれ以上のコレステリック液晶ポリマー、及び可視波長範囲の光を吸収する少なくとも一種の着色剤から本質的になる着色剤組成物を提供する。

【0007】可視波長範囲の光を吸収する着色剤とは、350～750 nm間に少なくとも一つの最大吸収を示すものを意味する。本発明の目的においては、着色剤という用語には、染料、顔料のいずれもが包含される。

【0008】非配向状態では、上記着色剤で着色されたコレステリック液晶ポリマーは、著しい断熱効果を示すことなく着色剤の色を有する。このような試料をコレステリック相で配向させると、着色剤の未変化の色特性ばかりでなく、熱線を反射する特性も観察することができる。

【0009】本発明によるコレステリックポリマーは、コレステリック液晶主鎖型ポリマー、コレステリック液晶側鎖型ポリマー、あるいは液晶主鎖型ポリマー/側鎖型ポリマーの組み合わせからなる。コレステリック液晶側鎖型ポリマーは、例えば、側鎖基にメソゲン

る、ポリシロサン、環状シロキサン、ポリアクリレートまたはポリメタクリレートである。側鎖基のメソゲンは、例えば、コレステロールが置換したフェニルベンゾエートまたはビフェノール類である。

【0010】主鎖型ポリマーは、好ましくは、芳香族及び/または脂環式ヒドロキシカルボン酸、芳香族アミノカルボン酸；芳香族及び/または脂環式ジカルボン酸、及び芳香族及び/または脂環式ジオール及び/またはジアミン；及び一種またはそれ以上の二官能性カイラルモノマーを含む、液晶ポリエステル、ポリアミドまたはポリエステルアミドである。

【0011】コレステリック液晶主鎖型ポリマーは、通常、カイラル成分と、及びヒドロキシカルボン酸、及び/またはジカルボン酸とジオールの組み合わせとから製造される。一般的に、このポリマーは本質的に芳香族成分から構成される。しかし、脂肪族及び脂環式成分、例えばシクロヘキサジカルボン酸等の成分を使用することもできる。

【0012】本発明の目的において好ましいコレステリック液晶主鎖型ポリマーは、以下の成分、つまり：

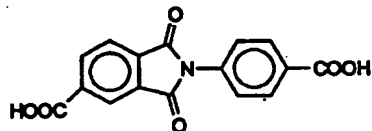
- a) 芳香族ヒドロキシカルボン酸、脂環式ヒドロキシカルボン酸及び芳香族アミノカルボン酸の群から選択される一種またはそれ以上の化合物0～99.8mol%；
- b) 芳香族ジカルボン酸及び脂環式ジカルボン酸の群から選択される一種またはそれ以上の化合物0～50mol%；
- c) 芳香族及び脂環式ジオール及びジアミンの群から選択される一種またはそれ以上の化合物0～50mol%；
- d) カイラル二官能性モノマー0.1～40mol%、好ましくは1～25mol%（全部の合計は100モル%である）からなるポリマーである。

【0013】上に示した百分率では、重縮合反応のための官能基について、当業者には公知の化学量論量が厳守されるように留意すべきである。更に、このポリマーは、一つだけ官能基を有する成分あるいは3つ以上の官能基を有する成分、例えばジヒドロキシ安息香酸、トリヒドロキシベンゼンまたはトリメリト酸を含んでいてもよい。このようにして、ポリマーの分子量に影響を及ぼすことができる。3つ以上の官能基を有する成分はポリマー中で分岐サイトとして働き、もし縮合反応中の材料の架橋を避けるつもりなら、これは低濃度、例えば0～5mol%の濃度でのみ添加するのがよい。

【0014】特に好ましいコレステリック主鎖型ポリマーは、以下の各々別個のモノマー群の各単位から構成されるものである：

- a) 芳香族ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸：ヒドロキシ安息香酸類、ヒドロキシナフタレンカルボン酸類、ヒドロキシビフェニルカルボン酸類、アミノ安息香酸類、ヒドロキシケイ皮酸類；
- b) 芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸：テレフ

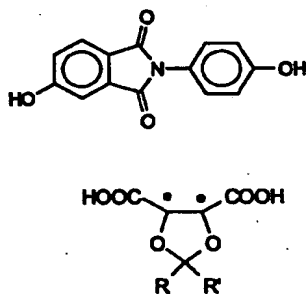
タル酸、イソフタル酸、ピフェニルジカルボン酸類、ナフタレンジカルボン酸類、シクロヘキサンジカルボン酸類、ピリジンジカルボン酸類、ジフェニルエーテルジカ



c) 芳香族ジオール、アミノフェノール、ジアミン：ヒドロキノン類、ジヒドロキシビフェニル類、テトラメチルジヒドロキシビフェニル類、ナフタレンジオール類、ジヒドロキシジフェニルスルホン類、ジヒドロキシジフェニルエーテル類、ジヒドロキシターフェニル類、ジヒドロキシジフェニルケトン類、フェニレンジアミン類、ジアミノアントラキノン類、ジヒドロキシアントラキノ

【0016】

【化3】



(式中、R及びR' は各々の式において互いに独立して H、C₁ - C₆ - アルキルまたはフェニル、好ましくは HまたはCH₃ である)

上記のポリマー単位は、更に別の置換基、例えばメチル、メトキシ、シアノまたはハロゲンを含んでもよい。

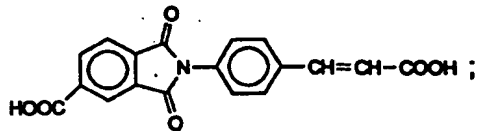
【0018】本発明の目的において特に非常に好ましいものは、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシー-6-ナフトエ酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ヒドロキノン、レソルシノール及び4, 4'-ジヒドロキシビフェニルの群から選択される一種またはそれ以上のモノマー、及びカイラル成分としての樟脳酸、イソソルビド及び/またはイソマンニドを含むポリマーである。

【0019】本発明の断熱効果を得るためには、配向されたコレステリックポリマーまたは配向されたコレステリックポリマーブレンドは、IR範囲の波長に相当するピッチを有する螺旋型超構造を有する必要がある。このコレステリック化合物は、主として、螺旋型超構造のピッチに相当する波長を有する放射線成分を反射する。所

ルボン酸類、カルボキシケイ皮酸類； 及び

【0015】

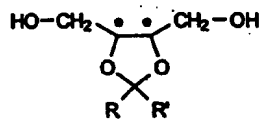
【化2】



d) カイラル二官能性モノマー：イソソルビド、イソマンニド、イソイジド(isoidide)、樟脳酸、(D)-または(L)-メチルピペラジン、(D)-または(L)-3-メチルアジピン酸、ブタン-2,3-ジオール、並びに

【0017】

【化4】



及び

望のピッチは、ポリマー中のカイラル成分の性質及び/または含有量によって調節できる。また、少なくとも一種のコレステリックポリマーと少なくとも一種のネマチックまたは他のコレステリックポリマーとを混合することによってもピッチを調節することができる。これの詳細な手順は、例えばドイツ特許出願公開第196 12 973号明細書に記載されている。

【0020】本発明の着色剤組成物の成分としての着色剤は、有機又は無機顔料であることができる。挙げ得る無機顔料の例は、二酸化チタン、酸化鉄、金属酸化物混合相顔料、硫化カドニウム、群青顔料、またはクロメート-モリブデート顔料である。使用される有機顔料は、関連の文献、例えばW.Herbst, K.Hunger, Industrielle Organische Pigmente, VCH Verlag, 1987から当業者には周知の如何なる顔料であってもよく、例えばカーボンブラック、アントラントロン、アントラキノン、ジオキサジン、フタロシアニン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、ペリレン、ペリノン、アゾメチン、イソインドリンまたはアゾ顔料である。

【0021】本発明の着色剤組成物の成分としての着色

剤は、該コレステリック液晶ポリマー中に完全にまたは部分的に溶解する染料であることもできる。このような染料は、通常、コレステリック液晶ポリマー中に組み込むことがより簡単であり及びより明るい色相を与えるために、これを使用することは有利であり得る。本発明の目的において適当な染料の例は、キノフタロン、ペリノン、アントラキノン、アゾメチン錯体、アズラクトン及びアゾ染料である。

【0022】特定の色効果を得るために、本発明の着色剤組成物に使用される着色剤は、様々な顔料または染料の混合物、あるいは染料と顔料との混合物からなることもできる。

【0023】着色剤に対するコレステリック液晶ポリマーの割合は広い範囲内で変動することができ、着色剤の性質及び所望とする特定の色効果に依存する。

【0024】本発明の着色剤組成物には、1〜60重量%、好ましくは3〜20重量%の量で着色剤を、そして40〜99重量%、好ましくは80〜97重量%の量でコレステリック液晶ポリマーを含ませるのが堅実である。追加的に、全重量を基準にして0〜10重量%、好ましくは0〜5重量%の割合で、非イオン性、陰イオン性及び陽イオン性界面活性剤、合成及び／または天然ワックス、合成及び／または天然脂肪酸または脂肪酸エステル、安定剤（例えばUV安定剤、熱安定剤、酸化防止剤など）、帯電防止剤及び蛍光増白剤からなる群から選択される慣用の助剤および添加剤を本発明の着色剤組成物中に含ませることもできる。着色剤の濃度が約20重量%を超える場合は、その組成物は通常はマスターバッチであり、これもまた以下に説明するが本発明によって提供されるものである。

【0025】更に本発明は、本発明の着色剤組成物を製造する方法も提供する。この方法は、コレステリック液晶ポリマーの溶融物を着色剤と、助剤及び添加剤の存在下または不存在下に、均一な分布が達成されるまで混合し、そしてこの液晶ポリマーをそのカイラル化温度にまでもしくはこれより高い温度にまで加熱することを含む。上記混合操作は、この目的に適したあらゆる混合装置、例えば分散混練機、^(R) Banbury混練機またはスクリュウ型コンパウンダーを用いて、あるいは押出機、例えば単軸または二軸スクリュウ押出機によって行うことができる。

【0026】更に別の態様では、コレステリック液晶ポリマーの製造の間に直接、着色剤を添加することもでき、この際、ポリマーの重縮合反応が終了する頃に、好ましくは完成したポリマーを排出する直前に着色剤を添加することが賢明である。

【0027】着色剤をマスターバッチの形でコレステリック液晶ポリマーに組み入れることもできる。マスターバッチに使用されるビヒクルは合成及び天然ワックス、ポリマー及びゴム等のものであることができる。しか

し、マスターバッチに好ましいビヒクルは該コレステリック液晶ポリマー自身である。このマスターバッチは、顔料または染料あるいは様々な顔料及び／または染料の混合物を含むことができる。更に、追加的な助剤及び／または添加剤をマスターバッチに組み入れることができる。このマスターバッチは全ての公知方法、例えば適当な混合装置、例えば分散混練機、Banbury混練機またはスクリュウ型コンパウンダー、例えば二軸スクリュウ押出機中で、溶融物の状態のビヒクルと着色剤とを緊密に混合することによって調製することができる。コレステリック液晶ポリマーのこのマスターバッチによる着色は、これらの二つの材料を混合し次いでその混合物を押し出すことによって行うことができる。または、横方向(lateral)押出機及び／または溶融物ポンプを用いて、マスターバッチを溶融物として、コレステリック液晶ポリマーの溶融物中に計量添加することもできる。最も経済的な方法は、重縮合後に反応器からコレステリック液晶ポリマーを排出する際にこれを行う方法である。

【0028】上記の方法で調製された、着色された液晶ポリマーは通常は着色剤とポリマーとの物理的な混合物の形である。通常、この調製法は比較的高い温度での作業を必要とするため、コレステリック液晶ポリマーへの化学的な結合が、少なくとも部分的には生じてしまう。このことは特にカルボキシル、スルホまたはヒドロキシ等の官能基を有する染料の場合に当てはまる。

【0029】コレステリック液晶ポリマーの製造は、このポリマーの基材となるモノマー性化合物を、そのまままたは反応性誘導体の形で、溶融物または溶液状態であるいは乳化もしくは分散相中での縮合に付することによって行うことができる。

【0030】本発明に従い使用されるモノマーは直接使用することもできるし、あるいは次の反応条件下に反応して所望のモノマーを形成する適当な前駆体を使用することもできる。例えば、N-(4-ヒドロキシフェニル)トリメリトイミドの代わりにアミノフェノール及びトリメリト酸無水物を使用することができる。

【0031】重縮合はあらゆる慣用の方法で行うことができる。適当な例は、例えばヨーロッパ特許出願公開第0391368号明細書に記載されている無水酢酸を用いた溶融縮合法である。無水酢酸を用いた縮合法は、溶液または分散もしくは乳化相中でも可能である。

【0032】各モノマーの結合は、好ましくは、エステル結合(ポリエステル)、アミド結合(ポリエステルアミド/ポリアミド)及び／またはイミド結合(ポリエステルイミド/ポリイミド)を介して行われるが、他の公知の結合形式、例えばカーボネートを経してこの結合が行われていてもよい。

【0033】カルボン酸の代わりに、カルボン酸誘導体、例えば酸クロライドまたはカルボン酸エステルを使用することもできる。ヒドロキシ成分の代わりに、対応

するヒドロキシ誘導体、例えばアセチル化されたヒドロキシ化合物を使用することもできる。

【0034】本発明において使用されるポリマーは架橋性の基を含むこともできるため、配向された液晶ポリマーを例えば光架橋(photocrosslinking)によって固定することが可能である。更に、架橋されたcLCPは、少なくとも三つの官能基または少なくとも二つの重合性二重結合を含む低分子量前駆体を直接架橋することによっても得ることができる。

【0035】好ましい態様の一つでは、本発明に従い使用されるcLCPは非常に低い溶解性を持つため、その分子量は通常の工業方法(GPC、光散乱法など)によっては測定できない。それゆえ、ペンタフルオロフェノール／ヘキサフルオロイソプロパノールの溶液中でのこのポリマーの固有粘度が、分子量の一つの目安として使用され得る。0.1～10 dl/gの固有粘度を有するポリマーが好適である。

【0036】本発明に従い使用されるポリマーは直接使用できる。また、二種またはそれ以上、好ましくは二種のコレステリック液晶ポリマーからなるブレンド、あるいは一種またはそれ以上のネマチック液晶ポリマーと一種またはそれ以上のコレステリック液晶ポリマーからなるブレンドを、本発明のポリマーとして使用することもできる。ポリマーブレンドの各成分は、760 nm～500 μmの間の螺旋型超構造のピッチ差が生ずるように選択するのが賢明である。

【0037】本発明の着色剤組成物は、建築材料の形で更なる加工に付することができる。建築材料は、例えば造形された構造物であり、例えば射出成形物、押出型材またはパイプ、テープ、シートまたはファイバーである。しかし、本発明の着色剤組成物は、過度に加熱されない物品をコーティングするのに(例えば、OEM自走車用コーティング材中の成分として)及び小板状顔料を製作するのに特に適している。

【0038】小板形状の顔料は、例えば、本発明の着色剤組成物を、熔融物の状態でまたは分散体として、シート状担体にナイフコーティングすることによって塗布し、次いでこの集合体をカイラル化温度にまで加熱することによって作製できる。冷却後、その塗膜をシート状担体から分離しそして所望の小板体の大きさにまで粉砕する。このようにして得られた小板形状の顔料は、塗料の着色剤として使用し得る。

【0039】エフェクト粉体塗料は、以下の好ましい方法によって塗布できる。

【0040】本発明の着色剤組成物の微細な粉末を吹付けプロセスにおいて静電的に帯電させる。これは、コロナプロセスの場合は粉末を帯電したコロナに通過させることによって行われ、この間に、粉体自身が帯電される。摩擦電氣的(triboelectric)または動電氣的(electrokinetic)プロセスにおいては、トリボエレクトリシテ

イ(摩擦電氣)の原理が利用される。この場合、吹付け装置中で、摩擦パートナー、通常は、ホースまたはスプレーパイプ(例えばポリテトラフルオロエチレンから作られたもの)の電荷と反対の静電氣的な電荷が粉末に与えられる。この静電氣的な帯電により、コーティングすべき物品上に粉体が高率で付着する。物品上への塗布工程の後には、粉体の層を、この粉体の軟化点以上の温度にまで加熱する。この温度において、そのポリマーは均一な膜を形成しそして螺旋型超構造が形成する。螺旋型構造の形成が始まるこの温度を以下、カイラル化温度と言う。粉体塗料の特定の断熱特性は、そのポリマーの分子が、上記カイラル化温度でもしくはこれより高い温度において、IR放射線の反射に寄与する螺旋型構造を形成して初めて観察される。コレステリック相への転位は多くの場合においてポリマーの合成中に既に起こる。本発明に従い使用されるcLCPの選択的反射の波長は、この螺旋型構造のピッチによって決まる。このピッチは、ポリマーの構造、熔融粘度、溶剤の存在及び特にカイラルモノマーの螺旋振り力(helical twisting power)に依存する。これはまた上記で触れた温度にも依存する。それゆえ、螺旋のピッチはこの温度によっても調節できる。螺旋のピッチ、それゆえ選択的反射の波長は、コーティングされた基体を急冷することによって永久的に固定することができる。一般的に、カイラルモノマーの含有量が多くなると、螺旋の捻り度も強くなり、それゆえ螺旋のピッチは小さくなる。

【0041】螺旋構造の形成は、温度、剪断力の作用及び、例えばポリビニルアルコール、セルロース誘導体及びポリイミド等のポリマー性塗料によりコーティングされた基体によって援助され得る。ポリマー分子の配向プロセスは、ポリマーの構造に依存して、電場及び磁場によっても有利に影響され得る。

【0042】粉末状の物質で物品をコーティングする更に別の好ましい方法は溶射法によるものである。この方法では、粉体をキャリアガスと一緒に流動させ(例えば流動床中で)そして溶射ガンの中心ノズルに供給する。同時に、この溶射ガン中で、燃料ガス／酸素混合物を発生させ、これを、上記中心部の周りに環状に配置した多数の小さな火炎の中で燃焼させる。これにより、粉末状の粒子が熔融し、これが次いでコーティングされる物品上に液滴として付着し、そしてこの液滴が吹付けプロセスの間に合体して膜を形成する。この方法には、熔融操作が吹付けプロセスに統合されるので、物品への塗料の適用と膜形成とを単一の段階で行うことができるという特定の利点がある。

【0043】粉体塗装のための更に別の好ましい態様は流動床焼結技術(fluidized-bed sintering technique)である。このためには、キャリアガス及び本発明の着色剤組成物を用いて適当な容器中に流動床を発生させる。別の加熱室中で、コーティングすべき物品をコーティ

ングに必要な温度にまで加熱し、そしてこの温度に達した後、上記の流動床中にこれを一定時間浸漬する。この浸漬中に、粉末状粒子はこの物品の表面に粘着したままに維持され、熔融しそして合体して膜を形成し、そして螺旋型構造を形成する。幾つかの場合において、膜形成及びポリマー分子の配向の性質を向上させるために、コーティングされた物品を更なる熱処理に付すことが有利である。他の場合では、コーティングされた物品を空气中で放冷するかまたは水で急冷する。この技術にも、熔融操作がコーティングプロセスに統合されるので、物品への塗料の適用と、ポリマー分子の配向及び膜形成を単一の操作段階で行うことができるという特定の利点がある。

【0044】上記の全ての粉体塗装技術、特に流動床焼結法及び溶射法においては、粒子の形態、それゆえ粉体の流動性、及び粉体の粒度分布が非常に重要である。できるだけ球体に近くそして狭い粒度分布を有する粒子が好ましい。球形の粒子は、重合を乳化または分散相において行う方法において簡単に得られる。粉碎工程において、使用したミルのタイプに依存して、比較的狭いかまたは広い粒度分布が得られる。幾つかの場合において、できるだけ狭い粒度分布を達成するために、粉碎工程の後に篩い分け、分級またはスクリーニング操作を行うことが有利である。また幾つかの場合において、まず最初に非常に微細な粉末を作製することが有利であり、これに次いでこの微細粉末を、制御された凝集処理に付して所望の粒度を得ることができる。

【0045】所望の粒子微細度は、粉体塗料の膜厚、コーティングすべき物品の性質及び使用する塗布技術にとって非常に重要な事柄である。コーティングすべき物品上に薄い塗膜が所望とされる場合は、1~100 μm 、好ましくは15~80 μm の粉体の平均粒度が望ましい。流動床焼結法及び溶射法において通常適用されるような厚めの膜が物品上に望まれるような場合は、80~300 μm 、好ましくは100~250 μm の平均粒度が有利である。流動床焼結法及び溶射法においては、上記の粒度範囲を厳格に守るために特別な注意を払わなければならない。過度に小さい粒子は高い火炎温度により過熱されて炭化するあるいはガス流によって飛散されてしまう。これに対して、過度に大きな粒子は完全に熔融できずそして次ぎの膜形成段階において最適な配向をすることができない。しかし、例外的に、上記の範囲から外れる粒度分布を使用することが有利な場合もある。

【0046】断熱性粉体塗料は多種多様な基体に適用することができる。この基体は、例えば天然及び合成材料、例えば木材、プラスチック、紙、金属またはガラスから作製された物品であることができる。特に、自走車のボディーまたはボディーパーツを塗装することが好ましい。

【0047】好ましくは、当該断熱性塗料は金属または

プラスチック基体上に塗布される。多くの場合は、これらはプレコートされている。つまり、プラスチック基体にはプラスチックプライマーを塗布することができ、そして金属基体には、通常、電気誘導塗布されたプライマーと、及び必要に応じて一層またはそれ以上の更なる塗膜、例えばサーフェイサーコートが塗布される。

【0048】該断熱性塗料は、慣用の方法により透明塗料（クリアコート）でコーティングすることができる。適当な透明塗料は、原則的に、全ての公知の透明塗料である。この際、溶剤含有の成分または二成分塗料及び好ましくは水で希釈可能な透明塗料の両方及び特に粉体塗料を使用することができる。幾つかの場合において、幾分より厚く透明塗膜を使用するか、あるいは同じまたは異なる液体透明塗料または透明粉体塗料からなる2層の透明塗膜を適用することが賢明である場合がある。公知な通り、透明塗料は、コーティングされた物品の表面特性を高める更に別の助剤を含む。これには、例えば、分解反応に対して下層を保護するUV安定剤及び光安定剤を挙げることができる。

【0049】本発明の着色剤組成物を断熱性塗膜にする他の方法は溶融塗布法である。この場合、該着色剤組成物は、溶融物として基体に塗布されるかまたは基体上で溶融され、そして処理されて薄膜が形成される。このポリマー溶融物を塗布するための適当な手段の一つの例は、加熱可能なコーティングバーである。しかし、より簡単な手段、例えば目止め用ナイフまたはこてを用いて塗布することもできる。

【0050】本発明の塗料は、一成分系としてほとんど制限なく調節可能な均質な色特性を持つということと組み合わせ、その塗布法が簡単なこと及び熱線を反射するという特性を併せ持つという点に特徴がある。これらの特性は、従来公知の一成分系では得ることができなかったものである。

【0051】本発明の着色剤組成物は、そのまままたは小板形状顔料の形で、非接触型の印刷方法のための成分、例えば電子写真用トナー及び現像剤並びにインクジェット用インキ中に使用することもできる。以下の例において、部は重量部である。

【0052】

【実施例】例1：反応器中で、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸7.4mol、4-ヒドロキシ安息香酸15mol、4,4'-ジヒドロキシビフェニル4.5mol及び(1R,3S)-(+)-樟脳酸3molを無水酢酸30.75molと混合しそしてこの混合物に穏やかな窒素流を導通する。この混合物を攪拌しながら15分間で140℃にまで加熱しそしてこの温度を45分間維持する。その後、温度を240分かけて325℃にまで高めそして生じた溶融物の攪拌をこの温度で60分間続ける。約220℃あたりから、酢酸が留出し始める。その後、窒素の導通を止めそしてゆっくりと減圧する。その溶融物を減圧（約25mbar）で更に30分間攪拌する。次いで、これを

窒素にさらしそして得られたポリマーを排出しそしてペレット化する。

【0053】このポリマーは僅かに淡灰色／ベージュ色を有する。このポリマーはIR線を反射する。

例2：例1に従い製造された97重量%の量のコレステリック液晶ポリマーを3重量%の量のC.I.ピグメントレッド149と混合し次いでこの混合物を、^(R) Rheomex 単軸スクリー押出機 (Haake 社製； スクリュー直径19mm； 長さL/D = 25:1； 混合域を持つスクリー) で押出加工する。取込み域を240℃に、次の領域を275℃に加熱する。プラスチックの塊をストランドとして取り出しそして切り刻んでペレットにする。得られた着色剤組成物は均一な赤色を有し、視角依存の色効果は示さないが、IR線を反射する。

例3：例1に従い製造された90重量%の量のコレステリック液晶ポリマーを、10重量%の量のC.I.ピグメントブルー15:1と混合し次いでこの混合物を^(R) Rheomex 単軸スクリー押出機 (Haake 社製； スクリュー直径19mm； 長さL/D = 25:1； 混合域を持つスクリー) で押出加工する。その取込み域は240℃に、その次の領域は275℃に加熱する。プラスチックの塊をストランドとして取り出しそして切り刻んでペレットとする。得られた着色剤組成物は均一な青色を有し、これは視角依存性の色効果は示さないが、IR線を反射する。

例4：例2で製造された着色剤組成物を、カッティングミルを用いて2mm未満の粒子微細度にまで粉碎する。最終的な粉碎を、計量供給装置を備えたエアージェットミルで行う。得られた生成物は33μmの平均粒度D₅₀を有する赤色の粉体である。

例5：摩擦電気式吹付けガンを用いたエフェクト粉体塗

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C09D 167/02

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

テーマコード (参考)

3 6 1

(72)発明者 アンドレアス・シュトール

ドイツ連邦共和国、65830クリフテル、ケーニッヒスベルゲル・ストラッセ、41

料の作製

Intec, Dortmund 社製の吹付け装置“(R) Tribostar”の粉末容器に例4で作製した粉体を充填する。その吹付け装置に、標準的な吹付けパイプ及び星形の内部ロッドを取り付ける。この吹付け装置を、黒色の粉体塗料で下塗りしたアルミニウム板を高い粉体処理量及び3barの吹付け圧で、Intec, Dortmund 社製の吹付けブース内で交差塗布することによってコーティングするために使用する。膜形成のために、このコーティングされた板を15分間225℃に加熱し次いでこれを水中に浸漬する。均一な赤色及びIR反射を示す均質な膜が得られる。

例6：例3で製造した着色剤組成物を、カッティングミルを用いて2mm未満の粒子微細度にまで粉碎する。計量供給装置を備えたエアージェットミルで最終的な粉碎を行う。得られた生成物は、6μmの平均粒度D₅₀を有する青色の粉体である。

例7：例6の材料を用いて、イソブタノール中30重量%の分散液を攪拌して調製する。この分散液を、隙間幅が24μmの渦巻き型ドクターブレードを用いてポリイミドフィルム上に塗布する。この塗布された分散液が乾燥した後、この粉体が塗布されたポリイミドフィルムを短時間で280℃にまで加熱する。冷却後、そのポリマーフィルム(膜厚 約10μm)をポリイミドフィルムから掻き取り、そして得られた破片をユニバーサルミルで粉碎する。粒度分布を狭くするために、この粉碎された材料を、40μmのメッシュサイズを有する篩に通す。得られた顔料を2成分透明塗料に組み入れ、模型自動車に吹付けしそして透明塗料で覆う。この模型自動車は、魅力的な青色を示しそしてIR線を反射する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.